

(11)Publication number : 2000-280397  
(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

B32B 9/00  
B01J 21/06  
B01J 35/02  
B05D 7/02  
B05D 7/24  
C08J 7/04

(21)Application number : 11-367728 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 24.12.1999 (72)Inventor : KASHIWABARA SEIICHI  
YOKOYAMA MASAKO

(30)Priority

Priority number : 11020462 Priority date : 28.01.1999 Priority country : JP

(54) MULTILAYER HAVING TITANIUM PEROXIDE-CONTAINING TITANIUM OXIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve deterioration in association with irradiating with a light or aging and to improve stainproofing, deodorizing, antibacterial properties without impairing a color, gloss or the like of a surface by providing an intermediate film having high affinity to an organic base and exhibiting hydrophilic property after drying between an organic base and a titanium oxide film.

SOLUTION: An intermediate film having high affinity to an organic base and exhibiting hydrophilic property after drying is provided between an organic base and a titanium oxide film. As a material of the organic base, various type thermoplastic resins or thermosetting resins are used. The titanium oxide film is formed by coating a surface of a dried intermediate film with an anatase type titanium oxide dispersion containing a titanium peroxide by a method such as spray coating, flow coating, dip coating, roll coating, spin coating or the like, and curing it. As the intermediate film, a film made of a partially hydrolytic condensate or a film using a titanium peroxide liquid is preferably used, and its film thickness is 0.001 to 1.0  $\mu\text{m}$ .

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

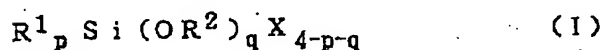
[Claim(s)]

[Claim 1] The multilayer object characterized by having the middle coat with which it is the multilayer object which has an organic base and the titanium oxide film which comes to apply the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide, and compatibility with the above-mentioned organic base is high between the above-mentioned organic base and the above-mentioned titanium oxide film with a coat, and presents a hydrophilic property after desiccation to it.

[Claim 2] The multilayer object according to claim 1 characterized by forming the titanium oxide film which comes to apply the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide at low temperature 200 degrees C or less.

[Claim 3] The multilayer object according to claim 1 or 2 characterized by forming a middle coat from one kind or two sorts or more of partial hydrolysis condensates of the alkoxysilane expressed with the following (I) type.

[Formula 1]



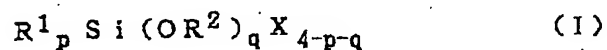
(Among a formula, the alkyl group of carbon numbers 1-5 and X express a halogen atom radical, and, as for p+q, an organic radical univalent in R1 and R2 express the integer of 4-1.)

[Claim 4] The multilayer object according to claim 3 characterized by a middle coat containing colloidal silica.

[Claim 5] The multilayer object according to claim 3 or 4 characterized by containing at least one sort as which a middle coat is chosen from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant.

[Claim 6] Coating liquid for middle coats characterized by containing at least one sort chosen as one sort or two sorts or more of partial hydrolysis condensate lists of alkoxysilane expressed with the following (I) type from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant.

[Formula 2]



(Among a formula, the alkyl group of carbon numbers 1-5 and X express a halogen atom radical, and, as for p+q, an organic radical univalent in R1 and R2 express the integer of 4-1.)

[Claim 7] The multilayer object according to claim 1 or 2 characterized by for a middle coat applying the titanium peroxide solution containing at least one sort chosen from a nonionic

surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant, and forming it.

[Claim 8] It is [ the description and ] a multilayer object according to claim 7 smoothly about a middle coat being formed at low temperature 200 degrees C or less.

[Claim 9] Coating liquid for middle coats characterized by containing titanium peroxide and at least one sort chosen from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant.

[Claim 10] Lighting covering characterized by consisting of a multilayer object according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 7, or 8.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the light catalytic functional material which gave photocatalyst activity to organic base front faces, such as a resin ingredient, resin covering material, or a resin paint ingredient. Furthermore, it is related with the light catalytic functional material using the titanium oxide which has photocatalyst activity, such as decomposition and purification of the organic substance adhering to a base front face, deodorization and purification of the air of the base circumference, or water, and sterilization, by the oxidation reduction reaction which occurs in a detail by optical pumping.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the light of the wavelength which has the energy more than the band gap in the titanium oxide which is an optical semi-conductor is irradiated, by optical pumping, an electron will be produced in a conduction band and an electron hole will be produced in a valence band. It is known that the strong reducing power which the electron produced by this optical pumping has, and the strong oxidizing power which an electron hole has will demonstrate functions, such as decomposition and purification of the organic substance adhering to a base material front face, deodorization and purification of the air of the base material circumference or water, and sterilization on the front face of a base material, by that oxidation reduction reaction.

[0003] It is desirable to use in the form fixed on a certain base, when using the function of this titanium oxide practical, and when the quality of the material of that base is a heat-resistant inorganic substance, approaches, such as spreading and baking (JP,60-118236,A) of the sputtering method (JP,60-44053,A) and organic titanate, and blasting, baking of a titania sol (JP,5-253544,A), are adopted. However, when the quality of the material of a base made the organic substance, such as thermoplastics, a subject, heating and baking by high temperature were difficult, and forming the uniform titanium oxide film on a base carried out difficulty, and it had flume \*\*\*\*\*. Moreover, when titanium oxide was supported directly, the organic substance which is a base being disassembled by the catalysis, or deteriorating is reported (the Otani text,

42 polymer processings, No. 5, p18 (1993)), and there was also a problem that it was necessary to prepare a protective layer between the photocatalyst layers and base front faces which consist of titanium oxide.

[0004] As an approach of solving these problems, the manufacturing method of the photocatalyst object which prepares the first pass which consists of a difficulty resolvability binder on a base in the approach list which pastes up a photocatalyst particle on a base through the difficulty resolvability binder which consists of organic systems, such as inorganic systems, such as water glass and a polysiloxane, or a silicone system polymer, and a fluorine system polymer, and prepares the second layer which consists of a difficulty resolvability binder and a photocatalyst particle on the first pass is indicated by JP,7-171408,A. However, by the approach indicated here, embedding will be carried out and most photocatalyst particles had flaking or the problem that the catalyst function as a photocatalyst was not fully demonstrated in the binder layer.

[0005] On the other hand, although the approach of coating a base with the amorphous mold titanium peroxide of viscosity nature as a binder layer is indicated by JP,10-53437,A as the film production approach that a photocatalyst particle is not buried in a binder layer Are in the inclination for the thickness of the amorphous mold titanium peroxide layer formed to tend to become thick by this approach, and for the optical physical properties of the titanium oxide that a refractive index is high It was in the inclination for generating of the interference color and degradation of transparency to take place, and when applying to the base front face accompanied by color or design nature, there was a case of being inconvenient.

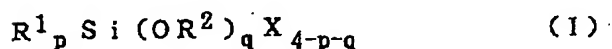
[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the light catalytic multifunctional material excellent in antifouling which the exposure of light and degradation by the passage of time are improved sharply, and does not spoil the color of this organic base front face, gloss, etc., deodorization, and antibacterial in organic base front faces, such as a synthetic-resin ingredient, resin covering material, and a resin paint ingredient.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, on an organic base front face, it is oleophilic before desiccation, and its adhesion with an organic base is high, and after desiccation is preparing the middle coat which presents a hydrophilic property and forming the titanium peroxide content titanium oxide film on it, and it came to complete a header and this invention for the above-mentioned technical problem being solvable. Namely, this invention (1) It is the multilayer object which has an organic base and the titanium oxide film which comes to apply the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide. Between the above-mentioned organic base and the above-mentioned titanium oxide film The multilayer object characterized by having the middle coat with which compatibility with the above-mentioned organic base is high with a coat, and presents a hydrophilic property after desiccation, (2) The multilayer object given in (1) characterized by forming the titanium oxide film which comes to apply the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide at low temperature 200 degrees C or less, (3) (1) characterized by forming a middle coat from one kind or two sorts or more of partial hydrolysis condensates of the alkoxysilane expressed with the following (I) type or a multilayer object given in (2), [0008]

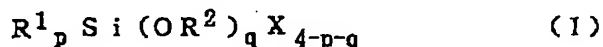
[Formula 3]



[0009] (Among a formula, the alkyl group of carbon numbers 1-5 and X express a halogen atom radical, and, as for p+q, an organic radical univalent in R1 and R2 express the integer of 4-1.)

(4) The multilayer object given in (3) characterized by a middle coat containing colloidal silica, (5) A middle coat A nonionic surfactant, a silicone surfactant, (3) characterized by containing at least one sort chosen from a fluorochemical surfactant and an organic metal surfactant, or a multilayer object given in (4), (6) In one sort or two sorts or more of partial hydrolysis

condensate lists of alkoxysilane expressed with the following (I) type, nonionic surfactant, The coating liquid for middle coats, [0010] which are characterized by containing at least one sort chosen from a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant [Formula 4]



[0011] (Among a formula, the alkyl group of carbon numbers 1-5 and X express a halogen atom radical, and, as for p+q, an organic radical univalent in R1 and R2 express the integer of 4-1.)

A middle coat (7) A nonionic surfactant, a silicone surfactant, (1) characterized by applying the titanium peroxide solution containing at least one sort chosen from a fluorochemical surfactant and an organic metal surface active agent, and being formed, or a multilayer object given in (2),

(8) Multilayer object given in (7) characterized by forming a middle coat at low temperature 200 degrees C or less (9) Titanium peroxide, The coating liquid for middle coats characterized by

containing at least one sort chosen from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant, (10) it is characterized by consisting of a multilayer object (1), (2), (3), (4), (5), (7), or given in (8) -- it lighting-covers and comes out.

[0012] Hereafter, this invention is explained to a detail. Especially as an ingredient of the organic base used by this invention, although not limited, elastomers, such as urethane rubber, a butyl rubber, and nitril rubber, are mentioned to thermosetting resin, such as thermoplastics, such as the Pori polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyacrylic ester, polymethacrylic-acid-ester, polyacrylonitrile, polycarbonate, nylon, polyester, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, and vinyl fluoride and polyvinylidene fluoride, and epoxy, a melamine, a phenol, polyurethane, and a polyamide, and a pan, for example. Two or more kinds of these resin ingredients can also be used. Moreover, the base with which the coat of the front face was carried out is also contained in the organic base of this invention in the coatings which use these resin as a raw material.

[0013] The titanium oxide film used by this invention can be formed on the dry middle coat front face by applying and stiffening the titanium oxide dispersion liquid (henceforth the coating liquid for titanium peroxide content titanium oxide film formation) of the anatase mold containing titanium peroxide by approaches, such as spray coating, flow coating, DIP coating, roll coating, and spin coating. As this coating liquid for titanium peroxide content titanium oxide film formation, the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide are used. The anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing this titanium peroxide are producible by the approach indicated by JP,10-67516,A. First, a titanium peroxide water solution is prepared. As the method of preparation of this liquid, the approach (JP,9-71418,A) of using a titanium tetrachloride as a start raw material, the approach (JP,62-252302,A) of using titanium hydride as a raw material, the approach (the "building-services and piping work" June, 1998 issue, P.6) of using organic titanate as a raw material, etc. are mentioned. The concentration of a titanium peroxide water solution has 0.001 - 5% of the weight of the desirable range. Productivity is missing in it being less than 0.001 % of the weight, and if it exceeds 5 % of the weight, liquid serves as viscosity, and it will be easy to gel and will be hard coming to treat.

[0014] Next, the dispersion liquid which added the solid-state powder or sol of ultrafine particle anatase mold titanium oxide in the dispersion liquid which carried out thermal denaturation of the titanium peroxide to anatase mold titanium oxide partially, or the above-mentioned titanium peroxide water solution, and were dispersedly obtained [ in / for the above-mentioned titanium peroxide water solution / 85-200 degrees C ] in it by heat-treatment of 40 - 2 hours under the conditions of liquefied voice are used, using reflux equipment as anatase mold titanium oxide containing titanium peroxide.

[0015] If the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing the titanium peroxide used by this invention mean the dispersion liquid containing a titanium peroxide radical (Ti-O-O-H) component and an anatase mold titanium oxide component and contain both components, they can be adjusted to the component presentation of arbitration in 85-200 degrees C if needed heat-treatment of 40 - 2 hours, or by adjusting the solid-state powder of ultrafine particle

anatase mold titanium oxide, or the addition of a sol. The titanium peroxide component of photocatalyst activity is lost at 100%, and an anatase mold titanium oxide component is missing at 100% at film production nature. The content of the titanium peroxide component contained in these dispersion liquid here should just contain the content of an anatase mold titanium oxide component in the X diffraction of the desiccation powder of coating liquid in extent for which the absorption property with a peak of about 410nm can be checked with the light and an ultraviolet radiation part photometer and with which an anatase mold titanium oxide peak is checked that what is necessary is just to carry out extent content.

[0016] 0.001 micrometers or more 1.0 micrometers or less of 0.01 micrometers or more 0.5 micrometers or less of thickness of the titanium oxide film which comes to apply the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide are 0.01 micrometers or more 0.3 micrometers or less still more preferably preferably. By making it a thin film, while being able to demonstrate the high transparency of this titanium oxide film, generating of an interference fringe peculiar to the titanium oxide film can also be prevented. Although especially the content of the titanium peroxide contained after film production and in this film is not limited, the peroxidation radical which remained can check the existence by the micro ATR method in infrared spectroscopy as a peak of the peroxidation radical combined with the metal which appears about [ 900cm<sup>-1</sup> ] in one. However, natural disappearance of the peroxidation radical of a dry paint film can be gradually carried out not after the stable matter but after desiccation, and light and heat can also remove it positively further.

[0017] Formation of the titanium oxide film which comes to apply the anatase mold titanium oxide dispersion liquid containing titanium peroxide is performed by applying and stiffening the liquid which anatase mold titanium oxide distributed in a titanium peroxide solution on the dry middle coat front face by approaches, such as spray coating, flow coating, DIP coating, roll coating, and spin coating. Hardening of this spreading film is advanced by making bridge formation form by heat treatment or ordinary temperature neglect.

[0018] The middle coat in this invention also has the function for making the paint film of the anatase content titanium oxide dispersion liquid containing the titanium peroxide which can be set like a multilayer object formation fault form easily with the function of base protection. As a middle coat for this, compatibility with an organic base is high, and the dry paint film front face after the middle class's spreading is a hydrophilic property, and it is required that adhesion with the titanium peroxide content titanium oxide film should be high. It is getting wet uniformly, without flipping coating liquid for coating liquid to the whole base material surface at the time of spreading as compatibility here is high, and means that adhesion is good for extent in which the desiccation film does not carry out film peeling in the friction test in a cellophane tape (JIS Z 1522 conformity). Moreover, when water is hung down to the interlayer coat front face on which \*\*\*\* dried the hydrophilic property after desiccation, it means not crawling water but getting wet uniformly. That is, when titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid are hung down on a middle coat, even after removing the excessive liquid which breadth and a base are made to incline on the whole middle coat uniformly, and flows and falls to it, it is having the compatibility which is extent in which the whole base is uniformly damp.

[0019] In this invention, the film which consists of a partial hydrolysis condensate of an alkoxy run as a middle coat, and the film using a titanium peroxide solution are used preferably. Next, the case where the film which consists of a partial hydrolysis condensate of an alkoxy run as a middle coat is used is explained. If the paint film formed from the partial hydrolysis condensate solution of the alkoxy silane expressed with said formula (I) is good and compatibility with an organic base dries it, this paint film will have a high hydrophilic property, and it will become the high film of water wettability.

[0020] It is required for wettability with an organic base to be good as coating liquid which forms this middle coat, and liquefied alcohols are used as a solvent. If an example is given, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, etc. will be mentioned. One sort or two sorts or more can also be mixed and used for this alcohol. the weight of the alkoxy silane which uses the addition of a solvent -- receiving -- the range of the amount of one to 1000 times -- it is the range of the amount of two to 10 times preferably.

[0021] Moreover, a catalyst is added in order to promote hydrolysis condensation. If this catalyst to add promotes hydrolysis, it will not be limited especially and, generally an acid catalyst, a basic catalyst, etc. will be used. As an acid catalyst, organic acids, such as inorganic acids, such as a nitric acid, a sulfuric acid, and a hydrochloric acid, or formic acid, an acetic acid, and a maleic acid, are used. As a basic catalyst, alkaline hydroxides, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and aqueous ammonia, etc. are mentioned. The range of the mole ratio of a catalyst to alkoxysilane is 1/1, and the range of the addition of a catalyst is 1 / 100 - 1/10 preferably. [ 1000-1 ]

[0022] As alkoxysilane expressed with the formula (I) used by this invention A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-propoxysilane, Tetra-butoxysilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, A methyl tripropoxy silane, MECHIRUTORI butoxysilane, methyltrichlorosilan, Methyl tribrom silane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, An ethyl tripropoxy silane, ECHIRUTORI butoxysilane, ethyl trichlorosilan, Ethyl tribrom silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl trichlorosilan, n-propyl tribrom silane, n-pro PIRUTORI butoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, n-hexyl trimethoxysilane, n-hexyl triethoxysilane, n-hexyl tripropoxy silane, n-hexyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, n-hexyl trichlorosilan, n-hexyl tribrom silane, n-decyltrimethoxysilane, n-decyltriethoxysilane, n-DESHIRU tripropoxy silane, n-DESHIRUTORI butoxysilane, n-decyltrichlorosilan, n-decyltribromsilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, a phenyl tripropoxy silane, a phenyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, a phenyl diethoxy KURORU silane, etc. are mentioned. The alkoxysilane whose at least one of 4 substituents combined with Si atom is an alkyl group especially is used preferably.

[0023] In this invention, as for the hydrolysis condensate of alkoxysilane, it is desirable to remain the polar group, especially the hydroxyl group as much as possible as conditions which a middle coat presents a hydrophilic property positively, and the catalyst for this hydrolysis condensation has a desirable acid catalyst. Furthermore, the water solution of inorganic acids, such as a nitric acid, a hydrochloric acid, and a sulfuric acid, is suitable also in an acid catalyst. Since the solution after the catalyst addition which promotes hydrolysis condensation is shifted to hydrophobicity in order that condensation may advance with time and residual hydroxyl groups may decrease in number, it is desirable to use it for a short time, and it is less than 4 hours still more desirably desirably for 1 hour or more for less than 12 hours more than per hour.

[0024] Moreover, in this invention, it is desirable to add colloidal silica in the alcoholic solution of the partial hydrolysis condensate of the above-mentioned alkoxysilane. It makes it possible to be whenever [ wide range condensation ] and to use the partial hydrolysis condensate of alkoxysilane by adding colloidal silica, and the available time of the solution after acid-catalyst addition also becomes longer than the solution of only alkoxysilane, and it becomes usable [ less than 24 hours ]. The particle diameter of colloidal silica has 1nm or more desirable 40nm or less, and 5nm or more its 20nm or less is more desirable. Although the process of colloidal silica is not limited, the silica sol made by carrying out the cation exchange of the sodium-silicate solution and the silica sol made by hydrolyzing a silicon alkoxide are used preferably. The addition of colloidal silica can be used to the middle coat weight after desiccation in 0.01 % of the weight - 80% of the weight of the range, and is 10 % of the weight - 50% of the weight of the range preferably.

[0025] Furthermore, in the partial hydrolysis condensate solution of the alkoxysilane of this invention, the thing which is chosen from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant and which add a kind at least is desirable. By containing this surface active agent, the middle coat which consists of the above-mentioned alkoxysilane hydrolysis condensate can raise greatly the coating nature of the coating liquid for titanium peroxide content titanium oxide film formation, and the hydrophilic property of a middle coat, and makes high adhesion and high endurance possible. It is effective in raising the flexibility as a multilayer object of the titanium peroxide content titanium oxide film still more finally formed. The addition of this surfactant is used to the middle coat weight after desiccation in 0.0001 % of the weight - 50% of the weight of the range, and is 0.0001 % of the weight - 10% of the weight of the range preferably.



[0026] If the example which can be used by this invention is given, as a nonionic surfactant A polyethylene-glycol system ester mold ( $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ), An affiliated ether mold ( $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ), an affiliated alkylphenol mold ( $\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ), A polyhydric-alcohol partial ester system sorbitan ester mold and an ester ether system polyoxyethylene sorbitan ester mold as a silicone surfactant What the ethylene glycol chain or the propylene glycol chain combined with the silicone polymer chain with the block polymer type, the side-chain denaturation mold, or the terminal modification mold as a fluorochemical surfactant Perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol, perfluoroalkyl alkoxyate, and fluorination alkyl ester as an organic metal surfactant  $[\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]_2\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  are desirable from excelling in transparency and weatherability. While the silicone surfactant which the ethylene glycol chain or the propylene glycol chain combined with the silicone polymer chain by side-chain denaturation or terminal modification maintains the stability of coating liquid especially It is desirable especially from it being rich in base material wettability, and weatherability and transparency being further excellent (among a formula, in an alkyl group and Ph, a phenyl group and M express a metal atom and n expresses [ R ] the integer of 1-100).

[0027] Formation of this middle coat is performed by making an organic base front face apply and harden the partial hydrolysis condensate solution of the alkoxysilane which is coating liquid for middle coats by approaches, such as spray coating, flow coating, DIP coating, roll coating, and spin coating. Hardening of a paint film is advanced by making bridge formation of a coating constituent form by heat treatment or ordinary temperature neglect. To the coating liquid for middle coats, as mentioned above, a kind can be added as being chosen out of colloidal silica and/or a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant as it is few.

[0028] As a middle coat of this invention, the interlayer coat which applies the coating liquid which adds at least one sort chosen from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant, and is obtained, and is formed is also preferably used for a titanium peroxide solution. A titanium peroxide water solution can be prepared by approaches, such as the approach (JP,9-71418,A) of using a titanium tetrachloride as a start raw material, as described above, the approach (JP,62-252302,A) of using titanium hydride as a raw material, and the approach (the "building-services and piping work" June, 1998 issue, P.6) of using organic titanate as a raw material. although it is a water solution, in order that being created by these approaches may speed up desiccation -- polar organic solvents, such as alcohol, -- dilution -- even if it carries out a solvent permutation, it does not interfere (in the case of a water solution, it explains hereafter.).

[0029] If it dries at the temperature of 200 degrees C or less after spreading, since a titanium peroxide water solution will not be transferred to crystalline titanium oxide, it does not have catalytic activity to the extent that an organic base is degraded like anatase mold titanium oxide. In order to carry out thin film homogeneity spreading of the titanium peroxide water solution, a low-concentration titanium peroxide water solution is desirable, and 3 or less % of the weight is desirable by titanium oxide conversion concentration. However, most solution components are water and it was not able to apply the low-concentration titanium peroxide water solution to the base thinly at homogeneity. When the solution which added at least one sort chosen as a titanium peroxide water solution from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant was used as coating liquid for middle coats, this invention persons could apply the titanium peroxide water solution to homogeneity thinly, improved coating nature of the coating liquid for titanium peroxide content titanium oxide film formation, and found out raising the adhesion of the titanium peroxide content titanium oxide film. Moreover, it found out raising the flexibility of this multilayer object on the contrary, without hardly having a bad influence on the weatherability of the multilayer object finally acquired, even if it adds a surfactant. It is desirable from application effectiveness going up [ what is 30 or less degrees ] from the ability of that whose contact angle over the organic base of a water solution is 40 or less degrees forming a thin uniform coat the 1% of the weight desirable still more preferably in the above-mentioned surfactant, and productivity improving.

[0030] As a nonionic surface active agent, a polyethylene-glycol system ester mold ( $\text{RCOO}$



(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH), An affiliated ether mold (RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH), an affiliated alkylphenol mold (RPhO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH), A polypropylene-glycol system ester mold (RCOO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH), An affiliated ether mold (RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH), an affiliated alkylphenol mold (RPhO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH), A polyhydric-alcohol partial ester system sorbitan ester mold and an ester ether system polyoxyethylene sorbitan ester mold as a silicone surfactant What the ethylene glycol chain or the propylene glycol chain combined with the silicone polymer chain with the block polymer type, the side-chain denaturation mold, or the terminal modification mold as a fluorochemical surfactant Perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol, perfluoroalkyl alkoxylate, and fluorination alkyl ester as an organic metal surfactant [RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) n]<sub>2</sub>M(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> are desirable from excelling in transparency and weatherability. While the silicone surfactant which the ethylene glycol chain or the propylene glycol chain combined with the silicone polymer chain by the block polymer type, side-chain denaturation, or terminal modification maintains the stability of coating liquid especially It is desirable especially from it being rich in base material wettability, and weatherability and transparency being further excellent (among a formula, in an alkyl group and Ph, a phenyl group and M express a metal atom and n expresses [ R ] the integer of 1-100).

[0031] Moreover, although the addition of this surface active agent is satisfactory if it is an amount below the amount of solid content of a titanium peroxide water solution (titanium oxide conversion), it is usually added in 1 - 1/100 to the amount of solid content of a titanium peroxide solution. Formation of a middle coat is based on making a titanium peroxide water solution apply and harden the coating liquid which adds at least one sort chosen from a nonionic surfactant, a silicone surfactant, a fluorochemical surfactant, and an organic metal surfactant, and is obtained on an organic base front face by approaches, such as spray coating, flow coating, DIP coating, roll coating, and spin coating. Hardening of a paint film is advanced by making bridge formation of a coating constituent form by heat treatment or ordinary temperature neglect.

[0032] When heat-treating to an organic base, it is desirable to heat in 10-degree-C or more temperature requirement 200 degrees C or less, and 30 more degrees-C or more temperature requirement 150 degrees C or less is desirable. This middle coat of heat-treating at the temperature exceeding 200 degrees C, when an organic base will receive heat deformation and heat deterioration and it will use a titanium peroxide solution as a middle coat, if it heats at the temperature exceeding 200 degrees C is not desirable from carrying out phase transition to an anatase mold from an amorphous mold.

[0033] It is desirable that it is the 0.001-micrometer or more range of 1.0 micrometers or less in respect of base material protection nature and transparency, more preferably, a crack with very small after film production it 0.05-micrometer or more being 0.5 micrometers or less etc. stops being able to enter easily, and, as for the thickness of the middle coat by which paint film formation is carried out on an organic base front face, it is desirable that it is [ 0.1 more micrometer or more ] 0.4 micrometers or less in respect of productivity and thickness control. It becomes possible to give photocatalyst functions, such as antifouling, deodorization, and sterilization, to a product, without spoiling the design nature which the conventional product has, if lighting covering, a molding signboard, lighting fitting, OA equipment, various accessories, or an outer wall by which resin paint was carried out made of resin etc. applies the paint film in this invention to lighting covering and lighting fitting especially using an arc tube. Moreover, when the spreading film of a titanium peroxide solution is used for a middle coat, since the antistatic engine performance which titanium peroxide has can be given, it makes it possible to increase the antifouling property of a product further.

[0034]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention to a detail further. As an organic base, the acrylic resin plate "DERAGURASUA" (10RA10cm) by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. was used. Pretreatment (surface cleaning) was immersed for about 1 minute into isopropyl alcohol (Wako Pure Chem best) in the base, and degreased the front face.

[0035]

[The example 1 of manufacture] If about 100ml of aqueous ammonia is added to 10ml of 60 % of

the weight ( $\text{TiCl}_4$ ) water solutions of <manufacture of titanium peroxide water solution> titanium tetrachlorides 2.5% of the weight and they are neutralized to pH 6-7, the precipitate of the hydroxylation titanium ( $\text{Ti}_4(\text{OH})$ ) of light blueness white will be produced. When 1.8l. of ion exchange water is added to 40g of wet solid content, it considers as a slurry after washing and 0.2l. of hydrogen peroxide solution was made to act 30% by repeating a decantation for this sediment, the titanium peroxide water solution of yellow transparence was obtained. Concentration adjustment of this was carried out so that it might become 1.7% of the weight (titanium oxide conversion) using an evaporator.

[0036]

[The example 2 of manufacture] When heat-treatment was carried out for the titanium peroxide water solution obtained in the example 1 of <manufacture of titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid> manufacture at 100 degrees C for 6 hours, the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid which the great portion of titanium peroxide transferred to the particle of the crystalline titanium oxide of an anatase mold were obtained. When the number average particle diameter of the crystal particle distributed in this liquid was measured with the particle-size-distribution plan by optical dispersion, it was 10nm. This solution was condensed using the evaporator and it adjusted to 2.4% of the weight.

[0037]

[Example 1] 1.8g of 0.01-N hydrochloric acids was added in the solution which added ethanol 46g to methyl trimetoxysilane 13.6g, and what was stirred for 1 hour was used as the coating liquid for middle coats. The spray coat of the spray gun (Anest Iwata RG 2-2) was used and carried out to the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of 10cm angle which degreased this coating liquid, and it dried on 60 degrees C and the conditions for 10 minutes, and could be the 1st layer. Subsequently, the multilayer object which similarly carries out the spray coat of the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid obtained in the example 2 of manufacture, dries for 30 minutes and is made into the 2nd layer 80 degrees C was acquired. Thickness was 0.4 micrometers when SEM observation of the cross section of the base which carried out the paint film was carried out. Moreover, the analysis of Ti concentration distribution to the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide layer was 0.1 micrometers. Furthermore, it checked that detected [ about / 900cm - / one ] the peak of the titanium peroxide origin, and the peroxidation radical existed by the micro infrared spectroscopy on the front face of a paint film (Bio-Rad make FTS-169).

[0038]

[Example 2] After mixing ethyltriethoxysilane 7.5g and ethyl silicate ( average-degree-of-polymerization tetramer by COL coat company) 7.5g, added 24g of nitric-acid water solutions 2% after dilution, it was made to stir and hydrolyze by ethanol 112g, and the undiluted solution was obtained. Then, the undiluted solution was diluted with isopropanol 5 times, and the coating liquid for middle coats was obtained. The DIP coat was carried out to the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of 10cm angle which degreased the coating liquid for these middle coats, and the 1st layer was formed by 60 degrees C and desiccation for 10 minutes. Subsequently, the multilayer object which carries out the DIP coat of the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid obtained in the example 2 of manufacture, dries in 80 degrees C and 30 minutes, and is made into the 2nd layer was acquired. Thickness was 0.4 micrometers when SEM observation of the cross section of the base which carried out the paint film was carried out. Moreover, the analysis of Ti concentration distribution to the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide layer was 0.1 micrometers. Furthermore, it checked that detected [ about / 900cm - / one ] the peak of the titanium peroxide origin, and the peroxidation radical existed by the micro infrared spectroscopy on the front face of a paint film.

[0039]

[Example 3] After mixing tetra-ethoxy silane 3.5g and ethyl ethoxy silane 3.5g, diluted with ethanol 112g, and added 24g of hydrochloric-acid water solutions 2%, it was made to stir and hydrolyze, and the undiluted solution was obtained. Then, the undiluted solution was diluted with isopropanol 5 times, and the coating liquid for middle coats was obtained. The spin coater (Mikasa, Inc 1 H-D2) was used for the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of 10cm angle

which degreased the coating liquid for these middle coats, the spin coat was carried out by 2000rpm, and the 1st layer of 0.2 micrometers of thickness was formed by 60 degrees C and desiccation for 10 minutes. Subsequently, the multilayer object which carried out the spin coat of the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid obtained in the example 2 of manufacture by 500rpm, dried in 80 degrees C and 30 minutes, and was made into the 2nd layer of 0.5 micrometers of thickness was acquired.

[0040]

[Example 4] The DIP coat of the coating liquid which added methanol silica sol (Nissan Chemical Industries, Ltd. make) 2g was carried out to the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of degreased 10cm angle, and the 1st layer of 0.3 micrometers of thickness was formed in the coating liquid for middle coats of an example 1, and 18g of solutions produced similarly by 60 degrees C and desiccation for 10 minutes. Subsequently, the multilayer object which carries out the DIP coat of the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid obtained in the example 2 of manufacture, dries in 80 degrees C and 30 minutes, and is made into the 2nd layer of 0.5 micrometers of thickness was acquired.

[0041]

[Example 5] 2g ( [ by Kao Corp. ] clean through 710 M) of nonionic surfactants of a polyethylene-glycol system alkyl ether mold was added in the coating liquid for middle coats of an example 1, and 18g of solutions produced similarly, and coating liquid was prepared. The spin coat was carried out to the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of 10cm angle which degreased this coating liquid by rotational frequency 1500rpm, and the 1st layer of 0.05 micrometers of thickness was formed by 60 degrees C and desiccation for 10 minutes. Subsequently, the spin coat of the fault titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid created in the example 2 of manufacture was carried out by rotational frequency 300rpm, and 80 degrees C and the multilayer object for 30 minutes which is dried and is made into the 2nd layer of 0.6 micrometers of thickness were acquired.

[0042]

[Example 6] The coating liquid which added 5g (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make NS-210) of nonionic surfactants of 8% of the weight of a polyethylene-glycol system alkylphenyl ether mold in 95g of titanium peroxide water solutions produced in the example 1 of manufacture was prepared. It was 20 degrees when the contact angle over the acrylic resin base material of this coating liquid was measured with the contact angle plan ( CA-S150 mold made from Consonance Interface Science). The spin coat was carried out to the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of 10cm angle which degreased this coating liquid by rotational frequency 500rpm, and the 1st layer of 0.1 micrometers of thickness was formed by 60 degrees C and desiccation for 10 minutes. Subsequently, after diluting with distilled water the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid created in the example 2 of manufacture so that it may become 1.2% of the weight, the rotational frequency 500rpm spin coat was carried out, and 80 degrees C and the multilayer object for 30 minutes which is dried and is made into the 2nd layer of 0.1 micrometers of thickness were acquired.

[0043]

[Example 7] The coating liquid which added 5g of nonionic surfactant (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make NS-210) water solutions of 8% of the weight of a polyethylene-glycol system alkylphenol mold in 95g of titanium peroxide water solutions produced in the example 1 of manufacture was prepared. The spin coat was carried out to the acrylic resin base (1.5mm in thickness) of 10cm angle which does not pretreat cleaning of this coating liquid by rotational frequency 1500rpm, and the 1st layer of 0.05 micrometers of thickness was formed by 60 degrees C and desiccation for 10 minutes. Subsequently, the spin coat of the anatase mold titanium oxide dispersion liquid which make the titanium peroxide solution created in the example 2 of manufacture a film production agent was carried out by rotational frequency 300rpm, and 80 degrees C and the multilayer object for 30 minutes which is dried and is made into the 2nd layer of 0.2 micrometers of thickness were acquired.

[0044]

[Example 8] The coating liquid which added 5g of silicone system surfactant FZ2105 (Nippon

Unicar make) water solutions of 8% of the weight of a side-chain denaturation mold was adjusted to 90g of titanium peroxide water solutions produced in the example 1 of manufacture. The titanium peroxide water solution which carried out [ above-mentioned ] adjustment with the rotational speed of 1500rpm was coated with the spin coater (Mikasa, Inc 1 H-D2), using the Asahi Chemical Industry acrylic board "DERAGURASUA" (2mm in 10cm angle, thickness) as a base, stoving was carried out in oven for 60 degrees C and 15 minutes, and the 1st layer membrane of 0.05 micrometers of thickness was formed. Here, the contact angle of the solution to the base before coating was 15 degrees. Subsequently, the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid produced in the example 2 of manufacture were applied with the rotational speed of 1500rpm by the above-mentioned spin coater, 80 degrees C and stoving for 30 minutes were performed, and the multilayer object which makes 0.05 micrometers of thickness the 2nd layer was acquired.

[0045]

[Example 9] 5g of isopropanol liquid of the silicone system surfactant (Nippon Unicar make L77) of 0.8% of the weight of a side-chain denaturation mold was added in 90g of titanium peroxide water solutions produced in the example 1 of manufacture, and coating liquid was adjusted to them. Using an acrylic board (DERAGURASUA by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (2mm in 10cm angle, thickness)) as a base, in the spin coater (Mikasa, Inc 1 H-D2), with the rotational speed of 500rpm, the titanium peroxide water solution which carried out [ above-mentioned ] adjustment was coated, oven performed stoving for 60 degrees C and 15 minutes, and the 1st layer membrane of 0.1 micrometers of thickness was formed. Here, the contact angle of the solution to the base before coating was 3 times.

[0046] Subsequently, the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid produced in the example 2 of manufacture were applied with the rotational speed of 300rpm by the above-mentioned spin coater, 80 degrees C and stoving for 30 minutes were performed, and the multilayer object which makes 0.2 micrometers of thickness the 2nd layer was acquired. The engineering-plastics object which supported the photocatalyst on the front face was acquired. Thickness was 0.3 micrometers as a result of observing the cross section of the coating film of this sample with a scanning electron microscope (SEM).

[0047]

[Example 10] 0.4g (product made from Sumitomo 3M FC-430) of 50 % of the weight solutions of butyl carbitols which are a fluorine system nonionic surface active agent was added in 90g of titanium peroxide water solutions produced in the example 1 of manufacture, and coating liquid was adjusted to them. As a base, the titanium peroxide water solution which carried out [ above-mentioned ] adjustment with the rotational speed of 1000rpm was coated with the spin coater (Mikasa, Inc 1 H-D2) using the polycarbonate resin plate ( SHINKOLITE by Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) of degreased 10cm angle, for 60 degrees C and 15 minutes, oven performed stoving and the 1st layer membrane of 0.05 micrometers of thickness was formed. Here, the contact angle of the solution to the base material before coating was 28 degrees. Subsequently, the titanium peroxide water solution which was produced in the example 2 of manufacture and which carried out anatase crystal denaturation was applied with the rotational speed of 1000rpm by the above-mentioned spin coater, 80 degrees C and stoving for 30 minutes were performed, and the multilayer object which makes 0.15 micrometers of thickness the 2nd layer was acquired.

[0048]

[The example 1 of a comparison] In 20g of 5g [/l.] water solutions of silane coupling agent N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) The liquid which added and prepared colloidal silica ( Snow tex XS by Nissan Chemical Industries, Ltd.) 2g The rotational frequency 5000rpm spin coat was carried out to the degreased acrylic resin base (1.5mm in thickness) in the spin coater (Mikasa, Inc 1 H-D2), 60 degrees C and desiccation for 10 minutes were performed, and the 1st layer of 0.2 micrometers of thickness was formed. Next, the spin coat of the titanium peroxide content anatase mold titanium oxide dispersion liquid created in the example 2 of manufacture was carried out by 500rpm, and 80 degrees C and the multilayer object for 30 minutes which is dried and is made into the 2nd layer of 0.2micro of thickness were acquired. In examples 3-10 and the example 1 of a comparison,

thickness measurement was converted into thickness from the reinforcement of Si and Ti in fluorescence-X-rays measurement. The conversion factor was computed based on the observation thickness in the SEM observation obtained in the example 1.

[0049] The adhesion of the paint film of the adhesion multilayer object test piece of the <evaluation 1 of the paint film engine performance> and a paint film is JIS to the paint film front face of a sample. Z The cellophane tape specified to 1522 was stuck, this was torn off further, and the existence of paint film exfoliation was investigated.

[Valuation basis]

A: completely -- exfoliation-less B: -- partial -- Cwith exfoliation: -- total light transmission with a wavelength of 550nm was measured for each test piece using the light and an ultraviolet radiation spectrophotometer (Jasco Corp. make V-550) by making into a reference the acrylic resin base or polycarbonate resin base which performed only transparency cleaning processing of exfoliation and a paint film completely.

- The accelerated weathering test by the xenon arc type was performed on condition that the rainfall for test time 1000 hours using the sunshine weatherometer Ciby atlas company35 mold to the weatherproof test piece of a paint film for the black panel temperature of 63 degrees C, a 120-minute cycle, and 18 minutes. The same valuation basis as the adhesion test of (1) estimated the sample after a trial.

- The acrylic resin base which supported the titanium peroxide content titanium oxide of a light catalytic magnitude the angle of 10cm was installed in the 3l. tedlar bag. Into this container, the mixed gas of air and an acetaldehyde was added so that acetaldehyde concentration might be set to 100 ppm. It is ultraviolet-rays on-the-strength 2 mW/cm<sup>2</sup> to a support sample. The acetaldehyde gas concentration after a 2-hour exposure and inside a container was measured for the light of the black light (Matsushita Electric make) by the gas chromatograph, and the decrement estimated photocatalyst activity.

[Valuation basis]

A:5 ppm or less of evaluation results of the above-mentioned examples 1-10 and the example 1 of a comparison are shown in the B:5 - 50ppmC:50 ppm or more following table 1.

[0050]

[Table 1]

	初期密着性	耐候性	光触媒性	光線透過率
実施例1	A	A	A	95%
実施例2	A	A	A	95%
実施例3	A	A	A	95%
実施例4	A	A	A	95%
実施例5	A	A	A	90%
実施例6	A	A	A	92%
実施例7	A	A~B	A	95%
実施例8	A	A	A	95%
実施例9	A	A	A	95%
実施例10	A	A~B	A	90%
比較例1	A	C	B	80%

[0051] The test piece after surface resistivity film production desiccation of the <performance evaluation 2 of a paint film> and a paint film was kept under \*\*\*\* of 23 degrees C and 50%RH for 24 hours, and it measured using the Toa Electronics surface-electrical-resistance measuring instrument (SME-8310).

- the tar of a paint film -- using resolvability color color difference meter CR-200b (Minolta make), the yellow index on the front face of a sample (YI) was measured first, and it was referred to as YI0. next, from a tip, a photocatalyst side is turned down, the test piece is set to the top face of a cylinder with a diameter [ of 6.7cm ], and a height of 20cm, one mild seven are burned 1.5cm from the lower part, and it is filled with the smoke of tobacco in a cylinder -- making -- a sample catalyst side -- tar -- dirt is made to adhere The yellow index at this time was set to YI1. Next, the high-pressure mercury-vapor lamp of 400W was irradiated on the sample front face, and the yellow index YI2 of 48 hours after was measured. tar -- the degree type defined

resolvability.

[0052] (Tar resolvability)  $= \{1 - (Y_{12} - Y_{10}) / (Y_{11} - Y_{10})\} \times 100 (\%)$

- After irradiating a sample front face by ultraviolet-rays on-the-strength 1 mW/m<sup>2</sup> for 2 hours using the black light blue fluorescent lamp of hydrophilic 20W of a paint film, the water contact angle of a photocatalyst side was measured using the contact angle meter CA-S150 mold (product made from Consonance Interface Science). The evaluation result of examples 3, 6, 8-10 is shown in the following table 2.

[0053]

[Table 2]

	第1層コーティング液中の界面活性剤の種類	第2層コーティング液中のアナターゼ変性過酸化チタン溶液濃	表面抵抗率 (Ω/□)	ヤニ分解性	水接触角 (°)
実施例3	—	2.4	2.60E+14	88%	0
実施例6	NS210	1.2	2.64E+09	84%	0
実施例8	FZ2105	2.4	1.29E+10	85%	0
実施例9	L77	2.4	3.35E+09	90%	0
実施例10	FC-430	2.4	1.59E+10	83%	0

(注)有機基体として用いたアクリル樹脂「デラグラスA」およびポリカーボネート樹脂「SHINKOLITE」の表面抵抗率は、両者とも無限大であった。

[0054]

[Effect of the Invention] The photocatalyst multilayer object of this invention has high adhesion with a base, and it excels in weatherability, and by improvement in the coating nature by homogeneity thin film spreading, transparency is high, the photocatalyst object which does not spoil base design nature, such as a color and gloss, is realized, and the outstanding photocatalyst activity, such as antifouling, deodorization, and antibacterial, is discovered under sunlight and the indoor illumination light. Moreover, the photocatalyst multilayer object using the coat which comes to apply the titanium peroxide solution containing a surface active agent to a middle coat has the effectiveness of excelling in antifouling property especially from the thing for which it has antistatic ability.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram of a multilayer object which has the titanium peroxide content titanium oxide film in this invention.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]

3. 過酸化チタン含有アナ ターゼ型酸化チタン層膜
2. 中間被膜
1. 有機基体

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-280397

(P2000-280397A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	A
35/02	Z A B	35/02	Z A B J
B 0 5 D 7/02		B 0 5 D 7/02	
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-367728

(22) 出願日 平成11年12月24日 (1999. 12. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-20462

(32) 優先日 平成11年1月28日 (1999. 1. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 柏原 誠一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会内

(72) 発明者 横山 雅子

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会内

(54) 【発明の名称】 過酸化チタン含有酸化チタン膜を有する多層体

## (57) 【要約】

【課題】 合成樹脂材料、樹脂被覆材料、樹脂塗装材料等の有機基材表面の光の照射や経時による劣化が大幅に改善され、且つ有機基体表面の色、光沢などを損なうことのない、防汚、防臭、抗菌性に優れた光触媒性機能材を提供する。

【解決手段】 有機基体と、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜とを有する多層体であって、上記有機基体と上記酸化チタン膜との間に、上記有機基体との親和性が高く、かつ乾燥後に親水性を呈する中間被膜を有する多層体。

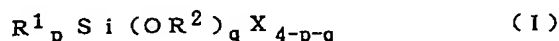
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機基体と、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜とを有する多層体であって、上記有機基体と上記酸化チタン膜との間に、上記有機基体との親和性が高く、かつ乾燥後に親水性を呈する中間被膜を有することを特徴とする多層体。

【請求項 2】 過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜が 200℃以下の低温で形成されることを特徴とする請求項 1 記載の多層体。

【請求項 3】 中間被膜が下記 (I) 式で表されるアルコキシシランの 1 種類又は 2 種以上の部分加水分解縮合物から形成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多層体。

【化 1】



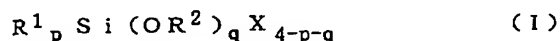
(式中、R<sup>1</sup>は 1 価の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数 1～5 のアルキル基、X はハロゲン原子基、p + q は 4～1 の整数を表す。)

【請求項 4】 中間被膜がコロイダルシリカを含有することを特徴とする請求項 3 記載の多層体。

【請求項 5】 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の多層体。

【請求項 6】 下記 (I) 式で表されるアルコキシシランの 1 種又は 2 種以上の部分加水分解縮合物並びにノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする中間被膜用塗布液。

【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>は 1 価の有機基、R<sup>2</sup>は炭素数 1～5 のアルキル基、X はハロゲン原子基、p + q は 4～1 の整数を表す。)

【請求項 7】 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有する過酸化チタン溶液を塗布して形成されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多層体。

【請求項 8】 中間被膜が 200℃以下の低温で形成されることを特徴とする請求項 7 記載の多層体。

【請求項 9】 過酸化チタンと、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および

有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする中間被膜用塗布液。

【請求項 10】 請求項 1、2、3、4、5、7 又は 8 記載の多層体からなることを特徴とする照明カバー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂材料、樹脂被覆材料、又は樹脂塗装材料などの有機基体表面に光触媒活性を付与した光触媒性機能材に関する。さらに詳細には、光励起によって起こる酸化還元反応により、基体表面に付着した有機物の分解・浄化、基体周辺の空気や水の脱臭・浄化、殺菌等の光触媒活性を有する酸化チタンを用いた光触媒性機能材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光半導体である酸化チタンに、そのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ波長の光を照射すると、光励起により、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起によって生じた電子の持つ強い還元力や、正孔の持つ強い酸化力は、その酸化還元反応により、基材表面に付着した有機物の分解・浄化、基材周辺の空気や水の脱臭・浄化、基材表面の殺菌等の機能を発揮することが知られている。

【0003】この酸化チタンの機能を実用的に使用する場合、何らかの基体上に固定した形で利用することが好ましく、その基体の材質が耐熱性の無機物である場合は、スパッタリング法(特開昭 60-44053 号公報)、有機チタネートの塗布・焼成(特開昭 60-118236 号公報)やチタニアゾルの吹き付け・焼成(特開平 5-253544 号公報)などの方法が採用されている。しかしながら、基体の材質が熱可塑性樹脂など有機物を主体とする場合には、高温での加熱・焼成は難しく、基体上に均一な酸化チタン膜を形成することが難しくという問題があった。また、酸化チタンを直接担持すると、その触媒作用により基体である有機物が分解されたり、劣化したりすることが報告されており(大谷文章、高分子加工 42 巻、5 号、p18(1993))、酸化チタンからなる光触媒層と基体表面との間に、保護層を設ける必要があるという問題もあった。

【0004】これらの問題を解決する方法として、特開平 7-171408 号公報には、水ガラス、ポリシロキサン等の無機系、あるいはシリコーン系ポリマー、フッ素系ポリマー等の有機系からなる難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させる方法並びに基体上に難分解性結着剤からなる第一層を設け、その第一層の上に、難分解性結着剤と光触媒粒子からなる第二層を設ける光触媒体の製造法が記載されている。しかし、ここで開示された方法では、光触媒粒子のほとんどは、結着剤層に埋没もしくは包埋されてしまい、光触媒としての触媒機能が十分に発揮されないという問題があった。

【0005】一方、光触媒粒子が結着剤層に埋没しない

製膜方法として、特開平 10-53437 号公報には、結着剤層として粘稠性のアモルファス型過酸化チタンを基体にコーティングする方法が開示されているが、この方法では、形成されるアモルファス型過酸化チタン層の膜厚が厚くなりやすい傾向にあり、屈折率が高いという酸化チタンの光学物性のために、干渉色の発生や透明性の劣化が起こる傾向にあり、色彩や意匠性を伴う基体表面に塗布する場合に不都合な場合があった。

#### 【0006】

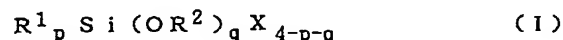
【発明が解決しようとする課題】本発明は、合成樹脂材料、樹脂被覆材料、樹脂塗装材料等の有機基体表面において、光の照射や経時による劣化が大幅に改善され、且つ該有機基体表面の色、光沢などを損なうことのない、防汚、防臭、抗菌性に優れた光触媒性多機能材を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、有機基体表面に、乾燥前は親油性であって有機基体との密着性が高く、また乾燥後は親水性を呈する中間被膜を設け、その上に過酸化チタン含有酸化チタン膜を形成することで、上記課題が解決できる事を見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(1) 有機基体と、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜とを有する多層体であって、上記有機基体と上記酸化チタン膜との間に、上記有機基体との親和性が高く、かつ乾燥後に親水性を呈する中間被膜を有することを特徴とする多層体、(2) 過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜が 200℃以下の低温で形成されることを特徴とする(1)記載の多層体、(3) 中間被膜が下記(1)式で表されるアルコキシシランの 1 種類又は 2 種類以上の部分加水分解縮合物から形成されることを特徴とする(1)又は(2)記載の多層体、

#### 【0008】

##### 【化 3】



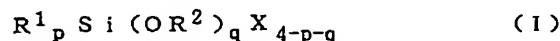
【0009】(式中、 $R^1$ は 1 価の有機基、 $R^2$ は炭素数 1～5 のアルキル基、 $X$ はハロゲン原子基、 $p+q$ は 4～1 の整数を表す。)

(4) 中間被膜がコロイダルシリカを含有することを特徴とする(3)記載の多層体、(5) 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする(3)又は(4)記載の多層体、(6) 下記(1)式で表されるアルコキシシランの 1 種又は 2 種類以上の部分加水分解縮合物並びにノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ

素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする中間被膜用塗布液、

#### 【0010】

##### 【化 4】



【0011】(式中、 $R^1$ は 1 価の有機基、 $R^2$ は炭素数 1～5 のアルキル基、 $X$ はハロゲン原子基、 $p+q$ は 4～1 の整数を表す。)

(7) 中間被膜がノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有する過酸化チタン溶液を塗布して形成されることを特徴とする(1)又は(2)記載の多層体、(8) 中間被膜が 200℃以下の低温で形成されることを特徴とする(7)記載の多層体、(9) 過酸化チタンと、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤および有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする中間被膜用塗布液、(10)

(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(7)又は(8)記載の多層体からなることを特徴とする照明カバー、である。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる有機基体の材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどの熱可塑性樹脂、及びエポキシ、メラミン、フェノール、ポリウレタン、ポリアミドなどの熱硬化性樹脂、さらにウレタンラバー、ブチルラバー、ニトリルラバーなどのエラストマーが挙げられる。これらの樹脂材料を 2 種類以上用いることもできる。また、本発明の有機基体には、これらの樹脂を原料とする塗料で表面がコートされた基体も含まれる。

【0013】本発明で用いられる酸化チタン膜は、乾燥した中間皮膜表面上に、過酸化チタンを含有するアナターゼ型の酸化チタン分散液(以下、過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液という。)をスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによって形成することができる。該過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液として、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を用いる。この過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液は、特開平 10-67516 号公報に記載された方法で作製することができる。まず、過酸化チタ

ン水溶液を調製する。該液の調製法としては、四塩化チタンを出発原料とする方法（特開平9-71418号公報）、水素化チタンを原料とする方法（特開昭62-252302号公報）、及び有機チタネートを原料とする方法（「建築設備と配管工事」1998年、6月号、P. 6）等が挙げられる。過酸化チタン水溶液の濃度は、0.001～5重量%の範囲が好ましい。0.001重量%未満であると生産性に欠け、5重量%を超えると液が粘稠となり、ゲル化し易く扱いにくくなる。

【0014】次に、過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタンとして、上記過酸化チタン水溶液を、還流装置を用いて液状態の条件下で、85～200℃において、40～2時間の加熱処理によって、過酸化チタンを部分的にアナターゼ型酸化チタンに熱変性した分散液、あるいは、上記過酸化チタン水溶液に超微粒子アナターゼ型酸化チタンの固体粉末またはゾルを添加し、分散して得た分散液が用いられる。

【0015】本発明で用いられる過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液は、過酸化チタン基（ $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ）成分とアナターゼ型酸化チタン成分を含有している分散液を意味し、両成分を含有していれば、必要に応じて、85～200℃において、40～2時間の加熱処理によって、あるいは、超微粒子アナターゼ型酸化チタンの固体粉末またはゾルの添加量を加減することによって、任意の成分組成に調整できる。過酸化チタン成分が100%では光触媒活性が無くなり、アナターゼ型酸化チタン成分が100%では製膜性に欠ける。ここで該分散液中に含まれる過酸化チタン成分の含有量は、可視光・紫外分光光度計で410nm近傍をピークとする吸収特性が確認できる程度含有していれば良く、アナターゼ型酸化チタン成分の含有量は、塗布液の乾燥粉末のX線回折において、アナターゼ型酸化チタンピークが確認される程度に含有されていれば良い。

【0016】過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜の膜厚は、0.001 $\mu\text{m}$ 以上1.0 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.5 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.3 $\mu\text{m}$ 以下である。薄膜にすることにより、該酸化チタン膜の高透明性が発揮できるとともに酸化チタン膜特有の干渉縞の発生も防止することができる。製膜後、該膜中に含まれる過酸化チタンの含有量は、特に限定されるものではないが、残存した過酸化基は、赤外分光において顕微ATR法により、900 $\text{cm}^{-1}$ 近傍に現れる金属に結合した過酸化基のピークとして、その存在を確認することができる。しかし、乾燥塗膜の過酸化基は、安定な物質ではなく、乾燥後徐々に自然消失し、さらに光や熱により積極的に除去することもできる。

【0017】過酸化チタンを含有するアナターゼ型酸化チタン分散液を塗布してなる酸化チタン膜の形成は、乾

燥した中間皮膜表面上に過酸化チタン溶液中にアナターゼ型酸化チタンが分散した液をスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによって行う。該塗布膜の硬化は、熱処理または常温放置により架橋を形成させて進行させる。

【0018】本発明における中間被膜は、基体保護の機能と共に、多層体形成過程における過酸化チタンを含有するアナターゼ含有酸化チタン分散液の塗膜を容易に形成させるための機能も有している。このための中間被膜としては、有機基体との親和性が高く、かつ中間層の塗布後の乾燥塗膜表面が親水性であり、過酸化チタン含有酸化チタン膜との密着性が高いことが要求される。ここでの親和性が高いとは、塗布時に塗液が基材全面に対し、塗液が弾かれることなく一様に濡れることであり、かつその乾燥膜が、セロファンテープ（JIS Z 1522準拠）での剥離試験において、膜剥がれしない程度に密着性が良いことを意味する。また、乾燥後の親水性を呈しとは、乾燥した中間層被膜表面に水を垂らしたときに、水をはじかず一様に濡れることを意味する。すなわち、過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を中間被膜上に垂らした時に、中間被膜全体に一様に広がり、基体を傾斜させ流れ落ちる余分な液を除去した後も、一様に基体全体が濡れる程度の親和性を有していることである。

【0019】本発明においては、中間皮膜としてアルコキシランの部分加水分解縮合物からなる膜、過酸化チタン溶液を用いる膜が好ましく用いられる。次に、中間被膜としてアルコキシランの部分加水分解縮合物からなる膜を用いる場合を説明する。前記式（1）で表されるアルコキシランの部分加水分解縮合物溶液から形成される塗膜は、有機基体との親和性が良く、また乾燥すると該塗膜は親水性が高く、水濡れ性の高い膜となる。

【0020】この中間被膜を形成する塗布液としては有機基体との濡れ性が良いことが必要であり、溶媒として、液状アルコール類が用いられる。具体例を挙げれば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。該アルコールは、1種または2種以上を混合して用いることもできる。溶媒の添加量は、用いるアルコキシランの重量に対し、1～1000倍量の範囲、好ましくは2～10倍量の範囲である。

【0021】また、加水分解縮合を促進させるため触媒を添加する。この添加する触媒は、加水分解を促進させるものであれば、特に限定されるものでなく、酸性触媒、塩基性触媒などが一般的に用いられる。酸性触媒として、たとえば硝酸、硫酸、塩酸などの無機酸あるいは蟻酸、酢酸、マレイン酸などの有機酸が用いられる。塩基性触媒として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などのアルカリ性の水酸化物などが挙げら

れる。触媒の添加量は、アルコキシシランに対する触媒のモル比が $1/1000 \sim 1$ の範囲で、好ましくは $1/100 \sim 1/10$ の範囲である。

【0022】本発明で使用される式(1)で表されるアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリクロルシラン、*n*-プロピルトリブロムシラン、*n*-プロピルトリブトキシシラン、*n*-プロピルトリプロポキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリプロポキシシラン、*n*-ヘキシルトリブトキシシラン、*n*-ヘキシルトリクロルシラン、*n*-ヘキシルトリブロムシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリエトキシシラン、*n*-デシルトリプロポキシシラン、*n*-デシルトリブトキシシラン、*n*-デシルトリクロルシラン、*n*-デシルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルジエトキシルクロルシランなどが挙げられる。中でも、Si原子に結合する4つ置換基の内、少なくとも1つがアルキル基であるアルコキシシランが好ましく用いられる。

【0023】本発明において、中間被膜が積極的に親水性を呈する条件として、アルコキシシランの加水分解縮合物は、できるだけ極性基、特に水酸基を残存していることが望ましく、該加水分解縮合のための触媒は、酸触媒が好ましい。さらに、酸触媒の中でも、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸の水溶液が好適である。加水分解縮合を促進する触媒添加後の溶液は、縮合が経時的に進行し、残留水酸基が減少するために疎水性にシフトするので、短時間で使用することが望ましく、望ましくは1時間以上12時間以内、さらに望ましくは1時間以上4時間以内である。

【0024】また、本発明において、上記アルコキシシランの部分加水分解縮合物のアルコール溶液に、コロイダルシリカを添加することが好ましい。コロイダルシリカを添加することで、アルコキシシランの部分加水分解縮合物を広範囲の縮合度で使用することを可能にし、かつ酸触媒添加後の溶液の使用可能時間もアルコキシシランだけの溶液よりも長くなり、24時間以内の使用が可能となる。コロイダルシリカの粒子径は、1nm以上40nm以下が好ましく、5nm以上20nm以下がより

好ましい。コロイダルシリカの製法は限定されないが、ケイ酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより作られるシリカゾル、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルが好ましく用いられる。コロイダルシリカの添加量は、乾燥後の中間被膜重量に対して、0.01重量%~80重量%の範囲で使用でき、好ましくは10重量%~50重量%の範囲である。

【0025】さらに、本発明のアルコキシシランの部分加水分解縮合物溶液には、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも一種を添加することが好ましい。上記アルコキシシラン加水分解縮合物からなる中間被膜は、該界面活性剤を含有していることにより、過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液の塗工性、中間被膜の親水性を大きく向上させることができ、高密着性および高耐久性を可能にする。さらに最終的に形成された過酸化チタン含有酸化チタン膜の多層体としての可とう性をも向上させる効果がある。該界面活性剤の添加量は、乾燥後の中間皮膜重量に対して、0.0001重量%~50重量%の範囲で使用され、好ましくは、0.0001重量%~10重量%の範囲である。

【0026】本発明で使用できる具体例を挙げれば、ノニオン性界面活性剤として、ポリエチレングリコール系エステル型( $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、同系エーテル型( $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、同系アルキルフェノール型( $\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、多価アルコール部分エステル系ソルビタンエステル型、エステルエーテル系ポリオキシエチレンソルビタンエステル型が、シリコーン界面活性剤として、シリコーンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖がブロックポリマー型、側鎖変性型、または末端変性型で結合したものが、フッ素系界面活性剤として、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルが、有機金属界面活性剤として、 $[\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]_2\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ が、透明性と耐候性とに優れることから好ましく、中でもシリコーンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖が側鎖変性または末端変性で結合したシリコーン界面活性剤が塗液の安定性を維持しながら、基材濡れ性に富み、耐候性、透明性が更に優れることから特に好ましい(式中、Rはアルキル基、Phはフェニル基、Mは金属原子、nは1~100の整数を表す)。

【0027】該中間被膜の形成は、中間被膜用塗布液であるアルコキシシランの部分加水分解縮合物溶液を、有機基体表面にスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピニング等の方法で塗布し、硬化させることによって行われる。塗膜の硬化は、熱処理または常温放置によりコーティング組成物の架橋を形成させて進行させ

る。中間被膜用塗布液には上述したように、コロイダルシリカ、および／又はノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも一種を添加することができる。

【0028】本発明の中間被膜として、過酸化チタン溶液に、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも１種を添加して得られる塗布液を塗布して形成される中間層被膜も好ましく用いられる。過酸化チタン水溶液は、前記したように四塩化チタンを出発原料とする方法（特開平 9-71418 号公報）、水素化チタンを原料とする方法（特開昭 62-252302 号公報）や有機チタネートを原料とする方法（「建築設備と配管工事」1998年、6月号、P. 6）などの方法により調製することができる。これらの方法で作成されるのは、水溶液であるが、乾燥を速めるためにアルコールなど極性有機溶媒で希釈や溶媒置換しても差し支えない（以下、水溶液の場合で説明する。）。

【0029】過酸化チタン水溶液は、塗布後 200℃以下の温度で乾燥すれば、結晶性の酸化チタンには転移しないので、アナターゼ型酸化チタンのように有機基体を劣化させるほどの触媒活性を持たない。過酸化チタン水溶液を薄膜均質塗布するには、低濃度の過酸化チタン水溶液が好ましく、酸化チタン換算濃度で 3 重量%以下が好ましい。しかしながら、低濃度の過酸化チタン水溶液は溶液成分の大半が水であり、基体に薄く均一に塗布することができなかった。本発明者らは、過酸化チタン水溶液にノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも１種を添加した溶液を中間被膜用塗布液として用いると、過酸化チタン水溶液を薄く均一に塗布でき、過酸化チタン含有酸化チタン膜形成用塗布液の塗工性を良くし、過酸化チタン含有酸化チタン膜の密着性を向上させることを見出した。また、界面活性剤を添加しても最終的に得られた多層体の耐候性に殆ど悪影響を与えずに、却って該多層体の可とう性を向上させることを見いだした。上記界面活性剤の中、その 1 重量%水溶液の有機基体に対する接触角が 40 度以下であるものが、薄く均一な被膜を形成できることから好ましく、さらに好ましくは、30 度以下であるものが塗着効率が上がり、生産性が向上することから好ましい。

【0030】ノニオン性界面活性剤として、ポリエチレングリコール系エステル型 ( $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、同系エーテル型 ( $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、同系アルキルフェノール型 ( $\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、ポリプロピレングリコール系エステル型 ( $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、同系エーテル型 ( $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、同系アルキルフェノール型 ( $\text{RPhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ )、多価アル

コール部分エステル系ソルビタンエステル型、エステルエーテル系ポリオキシエチレンソルビタンエステル型が、シリコーン界面活性剤として、シリコーンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖がブロックポリマー型、側鎖変性型、または末端変性型で結合したものが、フッ素系界面活性剤として、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルが、有機金属界面活性剤として、 $[\text{R}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n)_2\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$  が、透明性と耐候性に優れることから好ましく、中でもシリコーンポリマー鎖に、エチレングリコール鎖、もしくはプロピレングリコール鎖がブロックポリマー型、側鎖変性または末端変性で結合したシリコーン界面活性剤が塗液の安定性を維持しながら、基材濡れ性に富み、耐候性、透明性が更に優れることから特に好ましい（式中、Rはアルキル基、Phはフェニル基、Mは金属原子、nは1～100の整数を表す）。

【0031】また、該界面活性剤の添加量は、過酸化チタン水溶液の固形分量（酸化チタン換算）以下の量であれば問題ないが、通常、過酸化チタン溶液の固形分量に対し 1～1/100 の範囲で添加する。中間被膜の形成は、過酸化チタン水溶液に、ノニオン性界面活性剤、シリコーン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤から選ばれる少なくとも１種を添加して得られる塗布液を、有機基体表面にスプレーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、ロールコーティング、スピンコーティング等の方法で塗布し、硬化させることによる。塗膜の硬化は、熱処理または常温放置によりコーティング組成物の架橋を形成させて進行させる。

【0032】有機基体に加熱処理をする場合、10℃以上 200℃以下の温度範囲で加熱することが好ましく、さらに 30℃以上 150℃以下の温度範囲が好ましい。200℃を越える温度で加熱すると、有機基体が熱変形、熱劣化を受けたり、また、中間被膜として過酸化チタン溶液を用いる場合は、200℃を越える温度で加熱処理することは、この中間被膜がアモルファス型からアナターゼ型に相転移することから好ましくない。

【0033】有機基体表面に塗膜形成される中間被膜の膜厚は、0.001μm以上 1.0μm以下の範囲であることが基材保護性、透明性の点で好ましく、より好ましくは、0.05μm以上 0.5μm以下であることが、製膜後に微少なクラックなどが入りにくくなり、さらに 0.1μm以上 0.4μm以下であることが生産性と膜厚制御の点で好ましい。本発明での塗膜を樹脂製の照明カバー、成型看板、照明器具、OA機器、各種装飾品あるいは樹脂塗装された外壁など、特に発光管を用いた照明カバーや照明器具に適用すれば、従来の製品が持つ意匠性を損なうことなく、製品に防汚、脱臭、殺菌な

どの光触媒機能を付与することが可能となる。また、中間皮膜に過酸化チタン溶液の塗布膜を用いた場合は、過酸化チタンの持つ帯電防止性能を付与することができることから製品の防汚性を一層増大させることを可能とする。

#### 【0034】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。有機基体として、旭化成工業（株）製アクリル樹脂板「デラグラスA」（10×10cm）を使用した。前処理（表面の脱脂）は、基体を、イソプロピルアルコール（和光純薬製特級）中に約1分間浸漬し、表面の脱脂を行った。

#### 【0035】

【製造例1】＜過酸化チタン水溶液の製造＞四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）60重量%水溶液10mlに、2.5重量%アンモニア水を約100ml加えpH6~7に中和させると、淡青味白色の水酸化チタン（ $Ti(OH)_4$ ）の沈殿物を生じる。この沈殿物をデカンテーションを繰り返すことにより洗浄後、ウェット固形分40gにイオン交換水1.8リットルを加えスラリーとし、30%過酸化水素水0.2リットルを作用させると、黄色透明の過酸化チタン水溶液が得られた。これをエバポレータを用いて1.7重量%（酸化チタン換算）になるよう濃度調整した。

#### 【0036】

【製造例2】＜過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液の製造＞製造例1で得られた過酸化チタン水溶液を100℃で、6時間加熱処理をすると、過酸化チタンの大部分がアナターゼ型の結晶性酸化チタンの微粒子に転移した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を得た。該液に分散した結晶微粒子の数平均粒子径は、光学散乱による粒度分布計で測定したところ10nmであった。この溶液をエバポレータを用いて濃縮し、2.4重量%に調整した。

#### 【0037】

【実施例1】メチルトリメトキシシラン13.6gにエタノール46gを加えた溶液に0.01Nの塩酸1.8gを添加し、1時間攪拌したものを中間被膜用塗布液とした。この塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）に、スプレーガン（アネスト岩田製RG2-2）を用いてスプレーコートし、60℃、10分の条件で乾燥し、第1層とした。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を同じくスプレーコートし、80℃、30分間乾燥して第2層とする多層体を得た。塗膜した基体の断面をSEM観察したところ膜厚は0.4μmであった。また、Ti濃度分布の解析から過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン層は0.1μmであった。さらに、塗膜表面の顕微赤外分光法（バイオラッド社製FTS-169）により、900cm<sup>-1</sup>近傍に過酸化チタ

ン由来のピークを検出し過酸化基が存在していることを確認した。

#### 【0038】

【実施例2】エチルトリエトキシシラン7.5gとエチルシリケート（コルコート社製 平均重合度4量体）7.5gを混合した後、エタノール112gで希釈後、2%硝酸水溶液24gを添加し、攪拌して加水分解させ、原液を得た。その後、原液をイソプロパノールで5倍に希釈して中間被膜用の塗布液を得た。この中間被膜用の塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）にディップコートし、60℃、10分の乾燥により第1層を形成した。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液をディップコートし、80℃、30分で乾燥して第2層とする多層体を得た。塗膜した基体の断面をSEM観察したところ膜厚は0.4μmであった。また、Ti濃度分布の解析から過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン層は0.1μmであった。さらに、塗膜表面の顕微赤外分光法により、900cm<sup>-1</sup>近傍に過酸化チタン由来のピークを検出し、過酸化基が存在していることを確認した。

#### 【0039】

【実施例3】テトラエトキシシラン3.5gとエチルトリエトキシシラン3.5gを混合した後、エタノール112gで希釈し、2%塩酸水溶液24gを添加し、攪拌して加水分解させ、原液を得た。その後、原液をイソプロパノールで5倍に希釈して中間被膜用の塗布液を得た。この中間被膜用の塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）にスピンコーター（ミカサ（株）製1H-D2）を用いて2000rpmでスピンコートし、60℃、10分の乾燥により、膜厚0.2μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を500rpmでスピンコートし、80℃、30分で乾燥して膜厚0.5μmの第2層とした多層体を得た。

#### 【0040】

【実施例4】実施例1の中間被膜用塗布液と同様に作製した溶液18gに、メタノールシリカゾル（日産化学工業（株）製）2gを添加した塗布液を、脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体（厚さ1.5mm）にディップコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.3μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で得られた過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液をディップコートし、80℃、30分で乾燥して膜厚0.5μmの第2層とする多層体を得た。

#### 【0041】

【実施例5】実施例1の中間被膜用塗布液と同様に作製した溶液18gにポリエチレングリコール系アルキルエーテル型のノニオン性界面活性剤（花王（株）製クリンスルー710M）2gを添加して塗布液を調製し



た。この塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)に回転数1500rpmでスピコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.05μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で作成した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を回転数300rpmでスピコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.6μmの第2層とする多層体を得た。

#### 【0042】

【実施例6】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液95gに8重量%のポリエチレングリコール系アルキルフェニルエーテル型のノニオン性界面活性剤(日本油脂(株)製NS-210)5gを添加した塗布液を調製した。この塗布液のアクリル樹脂基材に対する接触角を接触角計(協和界面科学(株)製CA-S150型)で測定したところ、20度であった。この塗布液を脱脂した10cm角のアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)に回転数500rpmでスピコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.1μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で作成した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を1.2重量%になるように蒸留水で希釈した後、回転数500rpmスピコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.1μmの第2層とする多層体を得た。

#### 【0043】

【実施例7】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液95gに8重量%のポリエチレングリコール系アルキルフェノール型のノニオン性界面活性剤(日本油脂(株)製NS-210)水溶液5gを添加した塗布液を調製した。この塗布液を脱脂の前処理をしない10cm角のアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)に回転数1500rpmでスピコートし、60℃、10分の乾燥により膜厚0.05μmの第1層を形成した。次いで、製造例2で作成した過酸化チタン溶液を製膜剤とするアナターゼ型酸化チタン分散液を回転数300rpmでスピコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.2μmの第2層とする多層体を得た。

#### 【0044】

【実施例8】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液90gに、8重量%の側鎖変性型のシリコン系界面活性剤FZ2105(日本ユニカー製)水溶液5gを添加した塗布液を調整した。基体として、旭化成工業製のアクリル板「デラグラスA」(10cm角、厚さ2mm)を用い、スピコーター(ミカサ(株)製1H-D2)にて1500rpmの回転速度で上記調整した過酸化チタン水溶液をコーティングし、60℃、15分間、オープンにて加熱乾燥し、膜厚0.05μmの第1層膜を形成した。ここで、コーティング前の基体に対する溶液の接触角は、15度であった。次いで、製造例2で作製した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を上記スピコーターにて1500rpmの回転速度で塗布

し、80℃、30分間の加熱乾燥を行い、膜厚0.05μmを第2層とする多層体を得た。

#### 【0045】

【実施例9】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液90gに、0.8重量%の側鎖変性型のシリコン系界面活性剤(日本ユニカー製L77)のイソプロパノール液5gを添加して塗布液を調整した。基体として、アクリル板(旭化成工業(株)製デラグラスA(10cm角、厚さ2mm))を用い、スピコーター(ミカサ(株)製1H-D2)にて500rpmの回転速度で、上記調整した過酸化チタン水溶液をコーティングし、60℃、15分間、オープンにて加熱乾燥を行い、膜厚0.1μmの第1層膜を形成した。ここで、コーティング前の基体に対する溶液の接触角は3度であった。

【0046】次いで、製造例2で作製した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を上記スピコーターにて300rpmの回転速度で塗布し、80℃、30分間の加熱乾燥を行い、膜厚0.2μmを第2層とする多層体を得た。光触媒を表面に担持した機能性樹脂体を得た。この試料のコーティング膜の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、膜厚は0.3μmであった。

#### 【0047】

【実施例10】製造例1で作製した過酸化チタン水溶液90gに、フッ素系ノニオン性界面活性剤であるブチルカルビトール50重量%溶液(住友3M製FC-430)0.4gを添加して塗布液を調整した。基体として、脱脂した10cm角のポリカーボネート樹脂板(三菱レイヨン(株)製SHINKOLITE)を用い、スピコーター(ミカサ(株)製1H-D2)にて1000rpmの回転速度で上記調整した過酸化チタン水溶液をコーティングし、60℃、15分間オープンにて加熱乾燥を行い、膜厚0.05μmの第1層膜を形成した。ここで、コーティング前の基材に対する溶液の接触角は、28度であった。次いで、製造例2で作製したアナターゼ結晶変性した過酸化チタン水溶液を上記スピコーターにて1000rpmの回転速度で塗布し、80℃、30分間の加熱乾燥を行い、膜厚0.15μmを第2層とする多層体を得た。

#### 【0048】

【比較例1】シランカップリング剤N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製)の5g/リットル水溶液20gに、コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製スノーテックスXS)2gを加え調製した液を、脱脂したアクリル樹脂基体(厚さ1.5mm)にスピコーター(ミカサ(株)製1H-D2)にて回転数5000rpmスピコートし、60℃、10分間の乾燥を行い膜厚0.2μmの第1層を形成した。次に、製造例2で作成した過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン分散液を500

r p mでスピンコートし、80℃、30分の乾燥して膜厚0.2μmの第2層とする多層体を得た。実施例3から10および比較例1において、膜厚測定は蛍光X線測定でのSi及びTiの強度から膜厚に換算した。換算係数は、実施例1で得たSEM観察での実測膜厚をもとに、算出した。

#### 【0049】＜塗膜性能の評価1＞

##### ・塗膜の密着性

多層体試料片の塗膜の密着性は、試料の塗膜表面にJIS Z 1522に規定されるセロハンテープを貼付け、さらにこれを引き剥がして塗膜剥離の有無を調べた。

##### 〔評価基準〕

A：全く剥離無し

B：部分的に剥離あり

C：完全に剥離

##### ・塗膜の透明性

脱脂処理だけを施したアクリル樹脂基体もしくはポリカーボネート樹脂基体をリファレンスとして、各試験片を波長550nmの全光線透過率を可視光・紫外分光光度計（日本分光社製 V-550）を用いて測定した。

##### ・塗膜の耐候性

試験片に対しキセノンアーク式による促進耐候試験を、\*

\*アトラス社製サンシャインウェザーオメーターCi35型を用いて、試験時間1000時間、ブラックパネル温度63℃、120分サイクル、18分間降雨の条件で行った。試験後の試料を（1）の密着性試験と同じ評価基準で評価した。

##### ・光触媒性

大きさ10cm角の過酸化チタン含有酸化チタンを担持したアクリル樹脂基体を3リットルのテドラーバッグ内に設置した。この容器中に空気とアセトアルデヒドの混合ガスを、アセトアルデヒド濃度が100ppmになるように加えた。担持試料に紫外線強度2mW/cm<sup>2</sup>のブラックライト（松下電器製）の光を2時間照射後、容器内部のアセトアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量により光触媒活性を評価した。

##### 〔評価基準〕

A：5ppm以下

B：5～50ppm

C：50ppm以上

下記表1に上記実施例1～10及び比較例1の評価結果を示す。

#### 【0050】

【表1】

	初期密着性	耐候性	光触媒性	光線透過率
実施例1	A	A	A	95%
実施例2	A	A	A	95%
実施例3	A	A	A	95%
実施例4	A	A	A	95%
実施例5	A	A	A	90%
実施例6	A	A	A	92%
実施例7	A	A～B	A	95%
実施例8	A	A	A	95%
実施例9	A	A	A	95%
実施例10	A	A～B	A	90%
比較例1	A	C	B	80%

#### 【0051】＜塗膜の性能評価2＞

##### ・塗膜の表面抵抗率

製膜乾燥後の試料片を23℃、50%RHの暗照下で24時間保管し、東亜電波工業製の表面抵抗測定器（SME-8310）を用いて測定した。

##### ・塗膜のヤニ分解性

色彩色差計CR-200b（ミノルタ製）を用いて、まず試料表面のイエローインデックス(YI)を測定し、YI<sub>0</sub>とした。次に、直径6.7cm、高さ20cmの円筒の上面にその試料片を光触媒面を下にしてセットし、下部よりマイルドセブン1本を先端より1.5cm燃やし、筒内にたばこの煙を充満させ、試料触媒面にヤニ汚れを付着させる。このときのイエローインデックスをYI<sub>1</sub>と

した。次に、400Wの高圧水銀灯を試料表面に照射し、48時間後のイエローインデックスYI<sub>2</sub>を測定した。ヤニ分解性は、次式で定義した。

$$\text{【0052】 (ヤニ分解性)} = \{1 - (YI_2 - YI_0) / (YI_1 - YI_0)\} \times 100 \quad (\%)$$

##### ・塗膜の親水性

20Wのブラックライトブルー蛍光灯を用いて、紫外線強度1mW/m<sup>2</sup>で試料表面を2時間照射した後、接触角計CA-S150型（協和界面科学（株）製）を用いて、光触媒面の水接触角を測定した。下記表2に、実施例3、6、8～10の評価結果を示す。

#### 【0053】

【表2】

	第1層コーティング液中の界面活性剤の種類	第2層コーティング液中のアナターゼ変性過酸化チタン溶液濃	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	ヤニ分解性	水接触角 ( $^{\circ}$ )
実施例3	—	2.4	2.60E+14	88%	0
実施例6	NS210	1.2	2.64E+09	84%	0
実施例8	FZ2105	2.4	1.29E+10	85%	0
実施例9	L77	2.4	3.35E+09	90%	0
実施例10	FC-430	2.4	1.59E+10	83%	0

(注)有機基体として用いたアクリル樹脂「デラグラスA」およびポリカーボネート樹脂「SHINKOLITE」の表面抵抗率は、両者とも無限大であった。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明の光触媒多層体は、基体との密着性が高く、耐候性に優れ、かつ均質薄膜塗布による塗工性の向上により、透明性が高く、色、光沢などの基体意匠性を損ねることのない光触媒体を実現するものであり、太陽光、室内照明光の下で、防汚、防臭、抗菌性等の優れた光触媒活性を発現するものである。また、中間

被膜に界面活性剤を含有した過酸化チタン溶液を塗布してなる被膜を用いた光触媒多層体は帯電防止能を有することから特に防汚性に優れる効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における過酸化チタン含有酸化チタン膜を有する多層体の模式図である。

【図1】

3. 過酸化チタン含有アナターゼ型酸化チタン層膜
2. 中間被膜
1. 有機基体

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
B 0 5 D 7/24	3 0 3	B 0 5 D 7/24	3 0 3 A
C 0 8 J 7/04	C F J	C 0 8 J 7/04	C F J A